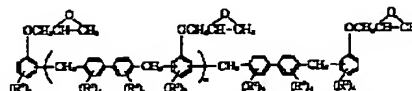


Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11323089  
PUBLICATION DATE : 26-11-99  
APPLICATION DATE : 15-05-98  
APPLICATION NUMBER : 10152071

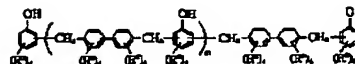


I

APPLICANT : SHIN ETSU CHEM CO LTD;

INVENTOR : SHIOBARA TOSHIO;

INT.CL. : C08L 63/00 C08G 59/62 C08L 83/04  
H01L 23/29 H01L 23/31



II

TITLE : EPOXY RESIN COMPOSITION FOR  
SEALING SEMICONDUCTOR AND  
SEMICONDUCTOR DEVICE



III

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of affording highly safe cured products having excellent moldability and high temperature shelf characteristics by compounding a specific organosiloxane as a flame retardant into an epoxy resin composition for sealing semiconductors.

SOLUTION: This composition comprises (A) an epoxy resin of formula I [ $R^1$  is H, a 1-4C alkyl or phenyl; (n) is 0-10], (B) a phenolic resin curing agent of formula II [ $R^2$  is H, a 1-4C alkyl or phenyl; (m) is 0-10], (C) a phenyl-and organoxy-containing organosilane of average composition formula III [ $R^3$  is phenyl;  $R^4$  is a 1-6C monovalent hydrocarbon or H;  $0.5 \leq (a) \leq 2$ ;  $0 \leq (b) \leq 1$ ;  $0.42 \leq (c) \leq 2.5$ ;  $0 \leq (d) \leq 0.35$ ;  $0.92 \leq (a) + (b) + (c) + (d) \leq 2.8$ ] and (D) an inorganic filler.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323089

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

B

C 0 8 G 59/62

C 0 8 G 59/62

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/30

R

23/31

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-152071

(22) 出願日

平成10年(1998) 5月15日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 長田 将一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 富吉 和俊

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外 1 名)

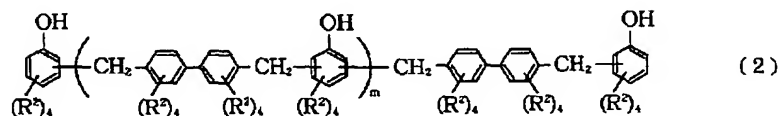
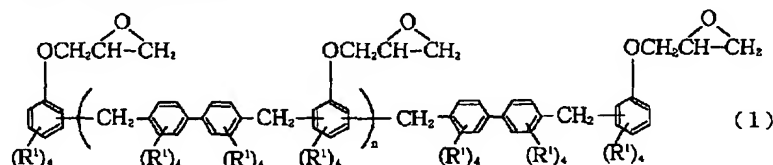
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 (A) 式 (1) のエポキシ樹脂、(B) 式 (2) のフェノール樹脂硬化剤、(C) 平均組成式  $R^3_a R^4_b Si (OR^5)_c (OH)_d O_{(4-a-b-c-d)/2}$  ( $R^3$  はフェニル基、 $R^4$  は H または  $C_1 \sim C_6$  の一価炭化水素基、 $R^5$  は  $C_1 \sim C_4$  の一価炭化水素基であり、 $0.5 \leq$

$a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0.42 \leq c \leq 2.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.35$ 、かつ  $0.92 \leq a+b+c+d \leq 2.8$ ) で表されるフェニル基及びオルガノオキシ基含有オルガノシロキサン、(D) 無機充填剤を含有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物。



( $R^1$ 、 $R^2$  は H、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基及びフェニル基、 $n$ 、 $m = 0 \sim 10$ 。)

【効果】 成形性が良好で、耐リフロークラック性及び

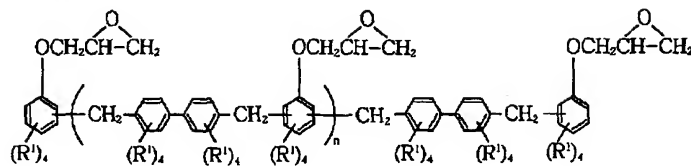
耐湿性に優れ、高い難燃性を有する硬化物を与え、しかもハロゲン化エポキシ樹脂、三酸化アンチモンを含有しないので、人体・環境に対する悪影響もない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表されるエポ

キシ樹脂

【化1】

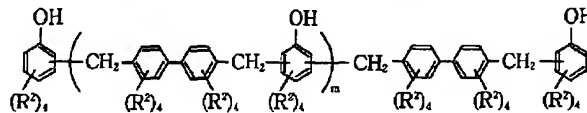


(1)

(但し、式中の $R^1$ は水素原子、炭素数1～4のアルキル基及びフェニル基から選択される同一もしくは異なる原子又は基であり、 $n=0\sim10$ である。)

(B) 下記一般式(2)で表されるフェノール樹脂硬化剤

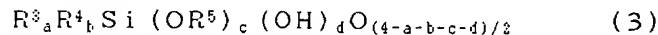
【化2】



(2)

(但し、式中の $R^3$ は水素原子、炭素数1～4のアルキル基及びフェニル基から選択される同一もしくは異なる原子又は基であり、 $m=0\sim10$ である。)

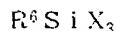
(C) 下記平均組成式(3)で表されるフェニル基及びオルガノオキシ基含有オルガノシロキサン



(但し、式中の $R^3$ はフェニル基、 $R^4$ は炭素数1～6の一価炭化水素基及び水素原子から選ばれる基、 $R^5$ は炭素数1～4の一価炭化水素基であり、 $a, b, c, d$ はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 1, 0.42 \leq c \leq 2.5, 0 \leq d \leq 0.35$ 、かつ $0.92 \leq a+b+c+d \leq 2.8$ の範囲の数である。)

(D) 無機充填剤

を含有してなることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。



(但し、式中の $R^6$ は前記 $R^3$ 又は $R^4$ と同様の一価炭化水素基又は水素原子、 $X$ は $-OH, -OR^5$ ( $R^5$ は前記と同様)又はシロキサン残基であり、かつ1つの $Si$ 原子に結合している3つの $X$ のうち少なくとも1つはシロキサン残基である。)

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形性、高温放置特性及び耐リフロークラック性に優れ、しかも難燃性に優れた硬化物を与える半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び該樹脂組成物の硬化物で封止された半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】現在、半導体デバイスは、樹脂封止型のダイオード、トランジスタ、IC、LSI、超LSIが主流となっており、一般にエポキシ樹脂が他の熱硬化性樹脂に比べ成形性、

接着性、電気特性、機械特性、耐湿性等に優れているため、エポキシ樹脂組成物で半導体装置を封止することが多く行われている。

【0003】近年、このエポキシ樹脂組成物中には、難燃性規格であるUL-94のV-0を達成するために、一般にハロゲン化エポキシ樹脂と三酸化アンチモンとが配合されている。このハロゲン化エポキシ樹脂と三酸化アンチモンとの組み合わせは、気相においてラジカルトラップ、空気遮断効果が大きく、その結果、高い難燃効果が得られるものである。

【0004】しかしながら、ハロゲン化エポキシ樹脂は燃焼時に有毒ガスを発生するという問題があり、また、三酸化アンチモンにも粉体毒性があるため、人体・環境に対する影響を考慮すると、これらの難燃剤は樹脂組成物成分として好適とはいえないものであり、全く含まないことが望ましい。

【0005】そこで、このような要求に対して、ハロゲン化エポキシ樹脂或いは三酸化アンチモンの代替として、従来から $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 等の水酸化物、リン系難燃剤等を使用することの検討がなされてき

ている。しかし、いずれの化合物を使用しても、成形時の硬化性が悪くなったり、耐湿性が悪くなる等の問題点があり、実用化には至っていないのが現状である。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、成形性、高温放置特性及び耐リフロック性に優れ、しかも難燃性に優れた安全性の高い硬化物を与える半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びその硬化物で封止された半導体装置を提供することを目的とする。

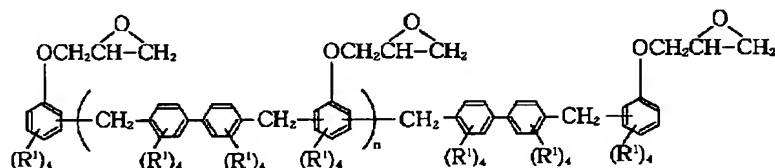
【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、エポキシ樹脂として下記一般式(1)で表されるエ

ポキシ樹脂、その硬化剤として下記一般式(2)で表されるフェノール樹脂、無機充填剤を必須成分として含有してなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物に、難燃剤として下記一般式(3)で示されるフェニル基及びオルガノオキシ基含有オルガノシロキサンを配合することにより、成形性が良好で、耐リフロック性及び耐湿性に優れる上、高い難燃性を有し、安全性にも優れた硬化物を与え、この硬化物で封止された半導体装置は、高い信頼性を有することを見出した。

【0008】

【化3】

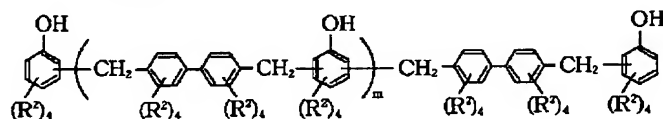


(1)

(但し、式中のR<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～4のアルキル基及びフェニル基から選択される同一もしくは異なる原子又は基であり、n=0～10である。)

【0009】

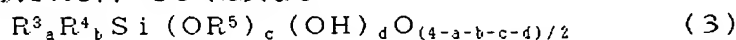
【化4】



(2)

(但し、式中のR<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～4のアルキル基及びフェニル基から選択される同一もしくは異なる

原子又は基であり、m=0～10である。)



(但し、式中のR<sup>3</sup>はフェニル基、R<sup>4</sup>は炭素数1～6の一価炭化水素基及び水素原子から選ばれる基、R<sup>5</sup>は炭素数1～4の一価炭化水素基であり、a、b、c、dはそれぞれ0.5 ≤ a ≤ 2、0 ≤ b ≤ 1、0.42 ≤ c ≤ 2.5、0 ≤ d ≤ 0.35、かつ0.92 ≤ a + b + c + d ≤ 2.8の範囲の数である。)

【0010】この場合、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、上記式(1)のエポキシ樹脂と、上記式(2)のフェノール樹脂硬化剤と、上記式(3)のフェニル基及びオルガノオキシ基含有オルガノシロキサンとを組み合わせることで配合したことにより、燃焼時に上記式(3)のオルガノシロキサン分子中のオルガノオキシ基の酸化分解架橋により、このオルガノシロキサンと上記式(1)の芳香環を含むエポキシ樹脂とが結合して燃焼部周辺に固定され、更に、上記式(3)のオルガノシロキサン分子中に高含有率で含まれるフェニル基と上記式(1)の芳香環を含むエポキシ樹脂との間で各々が持つ芳香環相互のカップリングにより不燃性のSi-Cセラミック層が容易に形成され、高い難燃性が発揮されるものである。それ故、本発明組成物は、ハロゲン化樹脂を用いなくとも十分な難燃性を得ることができ、しかも、

原子又は基であり、m=0～10である。)

【0011】従って、本発明は、

- (A) 上記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂
- (B) 上記一般式(2)で表されるフェノール樹脂硬化剤
- (C) 上記平均組成式(3)で表されるフェニル基及びオルガノオキシ基含有オルガノシロキサン
- (D) 無機充填剤

を含有してなることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物、及びこの半導体封止用エポキシ樹脂組成物で封止された半導体装置を提供する。

【0012】以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、(A)成分の下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂及び(B)成分の下記一般式(2)で表されるフェノール樹脂硬化剤は、それぞれビフェニル骨格及びフェノール骨格を有する樹脂である。これらの樹脂は、低吸水性かつ優れた靱性を有し、優れた耐リフロック

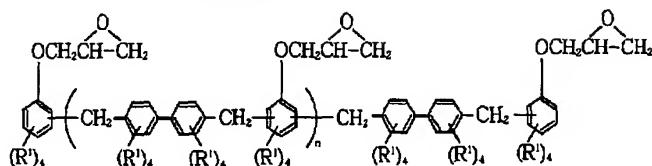
性を示す硬化物を与え、また、熱分解開始温度が高く、熱分解速度が遅いため、耐熱性に優れた材料である。

【0013】(A)成分は、下記一般式(1)で表される、ビフェニル骨格を含有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂(即ち、ビフェニルアラルキル骨格を有す

るエポキシ樹脂)であり、具体的には、以下のようものが挙げられる。

【0014】

【化5】



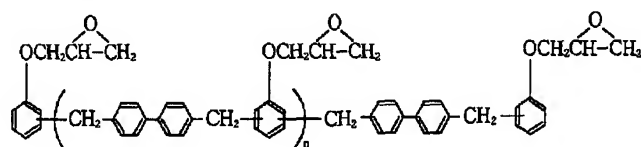
(1)

(但し、式中R'は水素原子、炭素数1~4のメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基といったアルキル基及びフェニル基から選択される同一もしくは異なる

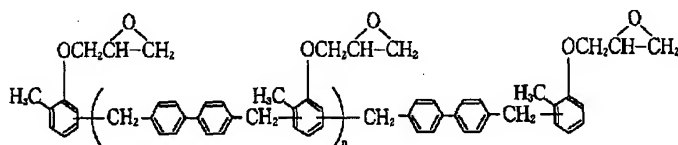
原子又は基であり、n=0~10、好ましくは0~2である。)

【0015】

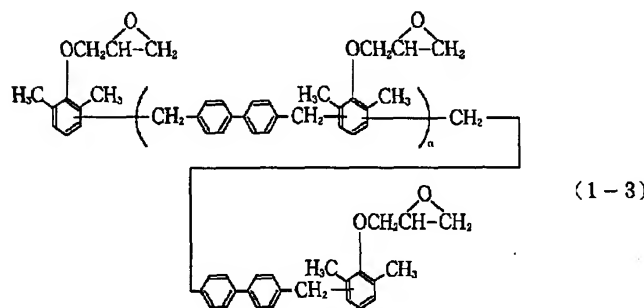
【化6】



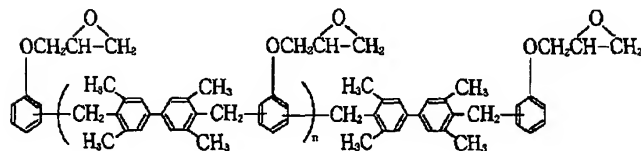
(1-1)



(1-2)



(1-3)



(1-4)

(n=0~10、好ましくは0~2である。)

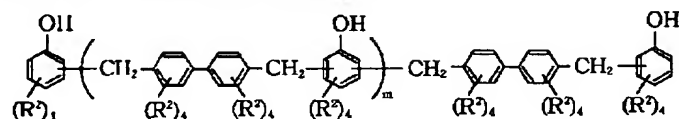
【0016】上記式(1)で表されるエポキシ樹脂は、150℃においてICI粘度計(コンプレート型)により測定される樹脂溶解粘度が0.1~2.5ポイズ、特に0.1~0.8ポイズであることが望ましい。樹脂溶解粘度が2.5ポイズを超えると、耐リフロークラック性向上のため無機充填剤量を80~90重量%と高充

填にする場合、溶融時の流動性が著しく低下してしまう場合があり、0.1ポイズ未満では成形時に内部ボイドが発生し易くなり、信頼性が低下する場合がある。

【0017】本発明では、エポキシ樹脂として、必要に応じて他のエポキシ樹脂を併用することができる。併用する他のエポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

等のノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールプロパン型エポキシ樹脂等のトリフェノールアルカン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を含有しないフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、ナフタレン環含有エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールD型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を使用することができる。また、これらの中では溶融時に低粘度であるビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂等が好ましい。

【0018】式(1)で表されるエポキシ樹脂の配合量



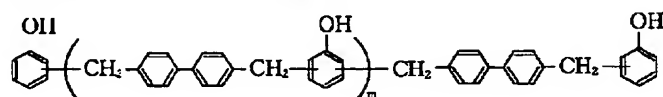
(2)

(但し、式中R²は水素原子、炭素数1～4のメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基といったアルキル基及びフェニル基から選択される同一もしくは異なる

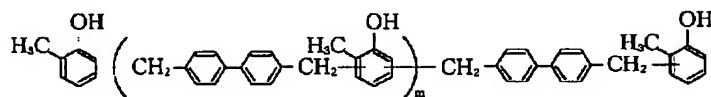
原子又は基であり、m=0～10、好ましくは0～2である。)

【0021】

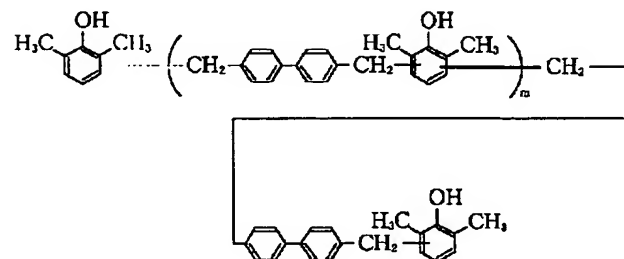
【化8】



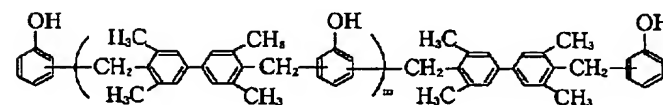
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

(m=0～10、好ましくは0～2である。)

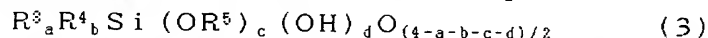
【0022】本発明において、(B)成分の式(2)で表されるフェノール樹脂硬化剤は、150℃においてICI粘度計(コーンプレート型)により測定される樹脂

溶融粘度が0.1～1.2ポイズ、特に0.2～0.8ポイズであることが望ましい。これはエポキシ樹脂と同様の理由によるものである。

【0023】本発明では、必要に応じて、硬化剤として

他の硬化剤を併用することができる。併用する硬化剤としては、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、ナフタレン環含有フェノール樹脂、ビフェニル骨格を含有しないフェノールアラキル型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、トリフェノールメタン型フェノール樹脂、トリフェノールプロパン型フェノール樹脂等のトリフェノールアルカン型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、複素環型フェノール樹脂、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂等のビスフェノール型フェノール樹脂等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を使用することができる。

【0024】式(2)で表されるフェノール樹脂硬化剤の配合量は、フェノール樹脂硬化剤総量(式(2)で表



(但し、式中の $R^3$ はフェニル基、 $R^4$ は炭素数1~6の一価炭化水素基及び水素原子から選ばれる基、 $R^5$ は炭素数1~4の一価炭化水素基であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0.42 \leq c \leq 2.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.35$ 、かつ $0.92 \leq a+b+c+d \leq 2.8$ の範囲の数である。)

【0028】上記式(3)中、 $R^3$ はフェニル基、 $R^4$ は炭素数1~6の一価炭化水素基及び水素原子であり、例えば一価炭化水素基としては、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロヘキシル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基などのアルケニル基が挙げられる。 $R^4$ としては、特にメチル基、ビニル基が立体障害緩和の点からも工業的にも好ましい。

【0029】更に、 $R^5$ は炭素数1~4のアルキル基、アルケニル基等の一価炭化水素基であり、前記した $R^4$ の一価炭化水素基として例示したものうち炭素数1~4のものと同一ものを挙げることができるが、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等である。なお、 $R^5$ が炭素数5以上のアルキル基であると、アルコキシ基としての反応性が低く難燃化効果が期待できない。

【0030】本発明組成物は、上記したように燃焼時に上記式(3)のオルガノシロキサン分子中のアルコキシ基等のオルガノオキシ基( $OR^5$ )の酸化分解架橋により、このオルガノシロキサンと上記式(1)の芳香環を含むエポキシ樹脂とが結合して燃焼部周辺に固定され、更に、上記式(3)のオルガノシロキサン分子中に高含有率で含まれるフェニル基と上記式(1)の芳香環を含

まれるフェノール樹脂硬化剤+他のフェノール樹脂硬化剤)に対して50~100重量%、特に70~100重量%であることが望ましい。式(2)のフェノール樹脂硬化剤の配合量が50重量%未満では、十分な耐リフロークラック性、難燃性が得られない場合がある。

【0025】本発明において、(A)成分のエポキシ樹脂、(B)成分の硬化剤の配合量は特に制限されないが、(A)成分のエポキシ樹脂中に含まれるエポキシ基1モルに対して、(B)成分の硬化剤中に含まれるフェノール性水酸基のモル比が0.5~1.5、特に0.8~1.2となる範囲が好ましい。

【0026】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、難燃剤として(C)成分の下記平均組成式(3)で示されるオルガノシロキサン化合物を配合する。

【0027】

【0027】  

$$R^3_a R^4_b Si(OR^5)_c(OH)_d O_{(4-a-b-c-d)/2} \quad (3)$$
 本発明のエポキシ樹脂との間で各々が持つ芳香環相互のカップリングにより不燃性のSi-Cセラミック層が容易に形成され、高い難燃性が発揮されるものである。この難燃化機構が有効に働くためには、式(3)中のオルガノオキシ基含有率を示すc値、即ちSi原子1モルに対するオルガノオキシ基のモル数が0.42~2.5、好ましくは0.5~2.3モルである必要がある。cが0.42未満では架橋性が低すぎて燃焼部周辺に固定化され難く、また、2.5を超えると低分子量なオルガノシロキサンしか得られず、燃焼時に固定化される前に熱で気化することによる損失率が高くなるため、いずれの場合も難燃化効果が低下してしまう。

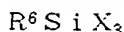
【0031】また、式(3)において、オルガノシロキサンに含まれるシラノール基(即ち、ケイ素原子に結合した水酸基)は反応性が低く、難燃性にほとんど寄与することはないが、保存安定性の面や加工性の面から、シラノール基含有率を示すdの値は0.35以下、好ましくは0~0.2である。

【0032】式(3)において、上述の難燃化機構が有効に働くために必要なもう一つの要素であるフェニル基含有率を示すa、即ちSi原子1モルに対するフェニル基のモル数は0.5~2、好ましくは0.6~1.8である必要がある。aの値が0.5未満であるとフェニル基が少なすぎて難燃化効果が得られず、2を超えるとフェニル基含有率は十分に高いが、嵩高いフェニル基が一つのSi上に密集した構造を多く含むため、立体障害が大きくオルガノポリシロキサン分子の空間的自由度が低下し、芳香環相互のカップリングによる難燃化機構が作用するのに必要な芳香環同士の重なりが困難になり、難燃化効果が低下してしまう。

【0033】式(3)のオルガノシロキサンは、Si-C結合でSiに結合する置換基としてフェニル基以外の置換基 $R^4$ を含んでもよい。この置換基 $R^4$ は、難燃化効果と直接関係がないため、含有量が多くなれば逆効果と



なるが、適量含有させることで、嵩高いフェニル基含有率の高いオルガノシロキサン分子の立体障害を緩和して空間的な自由度を向上させ、フェニル基同士の重なりを容易にして難燃化効果を高める方向に働く場合もある。この効果を期待できる $R^4$ の含有率、即ち $b$ の値は1以下、好ましくは式(3)中の $a+b$ に対する $b$ の比率 $b/(a+b)$ で0~0.3の範囲である。 $b/(a+b)$

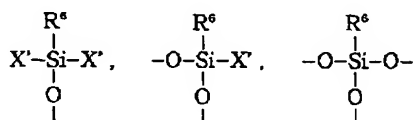


(但し、式中の $R^6$ は前記 $R^3$ 又は $R^4$ と同様の一価炭化水素基又は水素原子、 $X$ は $-OH$ 、 $-OR^5$ ( $R^5$ は前記と同様)又はシロキサン残基であり、かつ1つの $Si$ 原子に結合している3つの $X$ のうち少なくとも1つはシロキサン残基である。)

【0036】ここで、シロキサン残基とは $Si-O$ 結合において、酸素原子が他の $Si$ 原子と結合してシロキサン結合を形成するものをいう。具体的には、 $X$ の1つがシロキサン残基の場合、これは $O_{1/2}$ で表わされ、 $X$ の2つがシロキサン残基の場合は $O_{2/2}$ 、 $X$ の3つがシロキサン残基の場合は $O_{3/2}$ で表わされ、これら酸素原子は他の $Si$ 原子と結合してシロキサン結合を形成する。上記式(4)の単位を具体的に示すと下記の通りである。

【0037】

【化9】



( $R^6$ は上記の通りであり、 $X'$ は $OH$ 又は $OR^5$ を示す。)

【0038】本発明において、上記式(4)の三官能性シロキサン単位は、三次元的な架橋構造を形成してオルガノシロキサン分子構造を強固にすることで樹脂的性質を付与し、エポキシ樹脂組成物への分散性、加工性の向上に寄与する。また、単官能性や二官能性シロキサン単位を多く含む直線的な分子構造のオルガノシロキサンは、燃焼時に起きるシロキサン結合の熱による再配列で揮発性低分子量シロキサンを形成して系外へ逃げ易いのに対し、架橋反応性の高い式(4)の三官能性シロキサン単位を多く含むオルガノシロキサンは、更に高分子量化して系内に止まり難燃化に寄与する。従って、式(4)の三官能性シロキサン単位は、式(3)のオルガノポリシロキサン中に50モル%以上、特に60モル%以上、とりわけ70~100モル%含有していることが好ましい。三官能性シロキサンの含有率が50モル%未満では、これらの効果が小さくなる可能性がある。

【0039】(C)成分のオルガノシロキサン中には、上記式(3)の三官能性シロキサン単位以外の構成単位として、特性に影響を与えない範囲で二官能性シロキサン単位、単官能性シロキサン単位、四官能性シロキサン

$b$ )が0.3を超えると、相対的なフェニル基含有率が低下して難燃化効果が十分に得られなくなる場合がある。

【0034】本発明の(C)成分のオルガノシロキサンは、分子中に下記一般式(4)で表される三官能性シロキサン単位を含有していることが好ましい。

【0035】

(4)

単位を含有してもよい。特に四官能性シロキサン単位は、三次元的な架橋構造を形成してオルガノシロキサン分子構造を強固にすることや、高い架橋反応性が高分子量化を促して系内に止まり難燃化に寄与する。なお、この四官能性シロキサン単位は、含有率が多くなるとエポキシ樹脂への分散性が低下するので、好ましい含有率は50モル%以下である。

【0040】また、式(3)のオルガノシロキサンの平均重合度は2.5~100、特に2.5~50、とりわけ2.5~20が好適であり、重量平均分子量が410以上2000未満の範囲となることが望ましい。なお、平均分子量、平均重合度は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)分析による重量平均値(例えば、ポリスチレン換算)等として求めることができる。上記平均重合度は難燃化効果を決める重要な因子であり、上記した平均重合度範囲のオルガノシロキサンは、溶融混合時によく分散し、燃焼時における熱で溶融して移動し燃焼部周辺に集まることもできる。また、この動き易さはフェニル基の重なりを容易にすることでも難燃化の効果を向上させる。平均重合度が2.5未満の低分子量オルガノシロキサンでは、燃焼時における熱による気化で難燃化効果が低下してしまう場合があり、100を超えると燃焼時の動き易さがなくなり難燃化効果が低下し、またエポキシ樹脂への分散性が悪くなることがある。

【0041】上記式(3)のオルガノシロキサンは、公知の方法で製造できる。例えば、上記のシロキサン単位を形成し得るオルガノクロロシランに、全てのクロル基と反応するに過剰の量のアルコールと水を反応させてアルコキシ基含有オルガノシランを形成し、減圧ストリップ等の方法で未反応アルコール、水及び反応副生物である塩化水素を除去して目的物を得ることができる。なお、アルコキシ基含有率や平均分子量の調整は、反応させるアルコールと水の量を調整することにより可能である。水は目標の平均分子量が達成される理論量とし、アルコールは目標のアルコキシ基量を達成する理論量より過剰にすれば、目標の構造に近いオルガノシロキサンを得ることができる。

【0042】上記のシロキサン単位を形成し得るアルコキシシランが入手できれば、目標の平均分子量が達成できる理論量の水を加えて部分加水分解縮合反応させる方法も可能である。この場合は、反応を促進する触媒とし

て、酸、塩基、有機金属化合物などを添加することが望ましい。副生したアルコールを常圧蒸留や減圧ストリップにより除去することにより、目的物を得ることができる。より保存安定性を高める必要がある場合は、添加した反応触媒を中和等の方法により除去してもよい。いずれの方法においても、ゲルの発生や分子量分布の広がりを抑制する目的で有機溶剤を配合することも可能である。

【0043】本発明において、上記式(3)のオルガノシロキサンへの添加量は、エポキシ樹脂と硬化剤との総量100重量部に対して0.1～50重量部、特に2～20重量部が好適である。配合量が0.1重量部未満では難燃性を十分に付与することができない場合があり、50重量部を超えると成形時の粘度が高くなり、また成形品の外観や強度に悪影響を与える場合がある。

【0044】本発明のエポキシ樹脂組成物中に配合される無機充填剤としては、通常エポキシ樹脂組成物に配合されるものを使用することができる。無機充填剤としては、例えば溶融シリカ、結晶性シリカ等のシリカ類、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミニウム、ボロンナイトライド、酸化チタン、ガラス繊維等が挙げられる。

【0045】これら無機充填剤の平均粒径や形状は特に限定されないが、成形性及び流動性の面から平均粒径が5～40 $\mu$ mの球状の溶融シリカが特に好ましい。

【0046】なお、無機充填剤は、樹脂と無機充填剤との結合強度を強くするため、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などのカップリング剤で予め表面処理したものを配合することが好ましい。このようなカップリング剤としては、例えば $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性アルコキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ官能性アルコキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性アルコキシシランなどのシランカップリング剤を用いることが好ましい。なお、表面処理に用いるカップリング剤の配合量及び表面処理方法については特に制限されるものではない。

【0047】無機充填剤の充填量は、エポキシ樹脂と硬化剤の総量100重量部に対して400～1100重量部、特に600～900重量部が好適であり、充填量が400重量部未満では膨張係数が大きくなり、半導体素子に加わる応力が増大し素子特性の劣化を招く場合があり、また組成物全体に対する樹脂量が多くなるために、本発明の目的とする難燃性が得られない場合がある。一方、1100重量部を超えると成形時の粘度が高くなり、成形性が悪くなる場合がある。なお、無機充填剤

は、組成物中75～92重量%、特に83～90重量%含有していることが好ましい。

【0048】本発明においては、エポキシ樹脂と硬化剤との硬化反応を促進させるため、硬化促進剤を配合することが好ましい。この硬化促進剤は、硬化反応を促進させるものであれば特に制限はなく、例えばトリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(n-ニルフェニル)ホスフィン、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボラン、テトラフェニルホスフィン・テトラフェニルボレートなどのリン系化合物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、 $\alpha$ -メチルベンジルジメチルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7などの第3級アミン化合物、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物等を使用することができる。

【0049】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、更に必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、例えば熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、有機合成ゴム、シリコン系等の低応力剤、カルナバワックス、高級脂肪酸、合成ワックス等のワックス類、カーボンブラック等の着色剤、ハロゲントラップ剤等の添加剤を添加配合することができる。なお、これらの添加剤の配合量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0050】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、無機充填剤、その他の添加物を所定の組成比で配合し、これをミキサー等によって十分均一に混合した後、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等による溶融混合処理を行い、次いで冷却固化させ、適当な大きさに粉砕して成形材料とすることができる。

【0051】このようにして得られる本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、各種の半導体装置の封止剤に有効に利用でき、この場合、封止の最も一般的な方法としては、低圧トランスファー成形法が挙げられる。なお、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の成形温度は150～180℃で30～180秒、後硬化は150～180℃で2～16時間行うことが望ましい。

【0052】

【発明の効果】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、成形性が良好で、耐リフロークラック性及び耐湿性に優れている上、高い難燃性を有する硬化物を与え、しかもハロゲン化エポキシ樹脂、三酸化アンチモンを樹脂組成物中に含有しないので、人体・環境に対する悪影響もない安全性の高いものである。従って、本発明のエポキシ樹脂組成物で封止した半導体装置は、高い信頼性を有する。

【0053】

【実施例】以下、調製例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において部はいずれも重量部であり、平均重合度、平均分子量はいずれも重量平均値である。

【0054】〔調製例1〕攪拌装置、冷却装置、温度計を取り付けた1Lフラスコにフェニルトリクロロシラン211g(1モル)とトルエン143gを仕込み、オイルバスで内温40℃にまで加熱した。滴下ロートにメタノール61g(2モル)を仕込み、フラスコ内へ攪拌しながら1時間で滴下し、アルコキシ化反応中に発生する塩化水素ガスを系外へ除去しながら反応を進めた。滴下終了後、更に内温10℃で攪拌を1時間続けて熟成した。次に、滴下ロートに水12g(0.7モル)を仕込み、フラスコ内へ攪拌しながら1時間で滴下し、加水分解縮合反応中に発生する塩化水素ガスを系外へ除去しながら、反応を進めた。滴下終了後、更に内温40℃で攪拌を1時間続けて熟成し、引き続き減圧蒸留によりトルエン、過剰分のメタノール、未反応の水、塩化水素を除去したところ、液状のメトキシ基含有オルガノシロキサン151gが得られた。

【0055】得られたオルガノシロキサンは、下記式 $R^3_a R^4_b Si(OR^5)_c(OH)_d O_{(4-a-b-c-d)/2}$ で表すと $a=1.0$ 、 $b=0$ 、 $b/(a+b)=0$ でSi原子上のSi-C結合で結合した有機置換基は100モル%がフェニル基であり、 $c=1.5$ 、 $R^5$ =メチル基、 $d=0.2$ 、三官能性シロキサン単位を100モル%含み、外観は無色透明液体で平均重合度3(平均分子量は500)であった。

【0056】〔調製例2〕調製例1において、1Lフラスコにフェニルトリクロロシラン159g(0.75モル)とメチルトリクロロシラン37g(0.25モル)とトルエン143gを仕込み、滴下ロートにメタノール48g(1.5モル)を仕込んでアルコキシ化し、引き続き滴下ロートに水18g(1モル)を仕込んで加水分解縮合反応させた以外は調製例1と同様にして、メトキシ基含有液状オルガノシロキサン120gを得た。

【0057】得られたオルガノシロキサンは、下記式 $R^3_a R^4_b Si(OR^5)_c(OH)_d O_{(4-a-b-c-d)/2}$ で表すと $a=0.75$ 、 $b=0.25$ 、 $b/(a+b)=0.25$ でSi原子上のSi-C結合で結合した有機置換基は75モル%がフェニル基、25モル%がメチル基であり、 $c=1.0$ 、 $R^5$ =メチル基、 $d=0.17$ 、三官能性シロキサン単位を100モル%含み、外観は無色透明液体で平均重合度14(平均分子量は1900)であった。

【0058】〔調製例3〕調製例1において、1Lフラスコにフェニルトリクロロシラン85g(0.4モル)とテトラメトキシシラン91g(0.6モル)とメタノール64gを仕込み、滴下ロートに30%の塩酸水16g(水0.6モル)を仕込んだ以外は調製例1と同様に調製し、メトキシ基含有オルガノシロキサン125gを得た。

【0059】得られたオルガノシロキサンは、下記式 $R^3_a R^4_b Si(OR^5)_c(OH)_d O_{(4-a-b-c-d)/2}$ で表すと $a=0.4$ 、 $b=0$ 、 $b/(a+b)=0$ でSi原子上のSi-C結合で結合した有機置換基は100モル%がフェニル基であり、 $c=2.6$ 、 $R^5$ =メチル基、 $d=0.1$ 、三官能性シロキサン単位を40モル%含み、外観は無色透明液体で平均重合度2(平均分子量は300)であった。

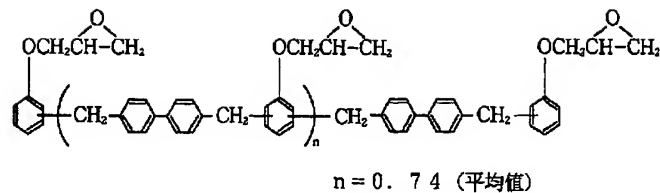
【0060】〔実施例、比較例〕表1に示す成分を熱2本ロールにて均一に熔融混合し、冷却、粉碎して半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。なお、使用した原材料は、下記の通りである。

・エポキシ樹脂  
(イ)：式(1-1)で表されるエポキシ樹脂 NC3000P(日本化薬製、エポキシ当量272、150℃においてICI粘度計(コーンプレート型)により測定される樹脂熔融粘度0.8ポイズ)

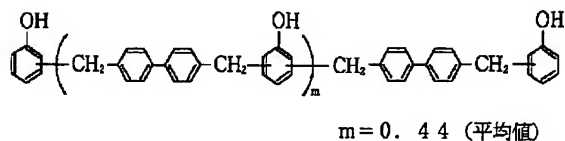
(ロ)：ビフェニル型エポキシ樹脂：YX4000HK(油化シェル製、エポキシ当量190)  
(ハ)：o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂：E0CN1020-55(日本化薬製、エポキシ当量200)  
・硬化剤  
(ニ)：式(2-1)で表されるフェノール樹脂：MEH7851L(明和化成製、フェノール当量199、150℃においてICI粘度計(コーンプレート型)により測定される樹脂熔融粘度0.8ポイズ)

(ホ)：フェノールアルキル樹脂：MEH7800S(明和化成製、フェノール当量175)  
・難燃剤  
調製例1～3で得られたオルガノシロキサン  
・無機充填剤  
球状熔融シリカ(平均粒径13 $\mu$ m)  
・硬化促進剤  
トリフェニルホスフィン  
・離型剤  
ハイドロタルサイト類化合物：DHT4A(協和化学工業(株)製)  
・離型剤：カルナバワックス(日興ファインプロダクツ(株)製)  
・シランカップリング剤：KBM403(信越化学工業(株)製)

【0061】  
【化10】



(1-1)



(2-1)

【0062】これらのエポキシ樹脂組成物につき、下記方法で諸特性を測定した。結果を表1に併記する。

《スパイラルフロー値》EMMI規格に準じた金型を使用して、175℃、70kg/cm<sup>2</sup>、成形時間120秒の条件で測定した。

《成形硬度》JIS-K6911に準じて175℃、70kg/cm<sup>2</sup>、成形時間90秒の条件で10×4×100mmの棒を成形したときの熱時硬度をバーコール硬度計で測定した。

《難燃性》UL-94規格に基づき、1/16インチ厚の板を成形し難燃性を調べた。

《耐湿性》アルミニウム配線を形成した6×6mmの大きさのシリコンチップを14pin-DIPフレーム(42アロイ)に接着し、更にチップ表面のアルミニウム電極とリードフレームとを30μmφの金線でワイヤ

ボンディングした後、これにエポキシ樹脂組成物を成形条件175℃、70kg/cm<sup>2</sup>、成形時間120秒で成形し、180℃で4時間ポストキュアした。このパッケージを140℃/85%RHの雰囲気中5Vの直流バイアス電圧をかけて500時間放置した後、アルミニウム腐食が発生したパッケージ数を調べた。

【0063】表1の結果より、本発明のエポキシ樹脂組成物は、成形性が良好で、耐リフロークラック性及び耐湿性に優れている上、高い難燃性を有する硬化物を与え、しかも、ハロゲン化エポキシ樹脂、三酸化アンチモンを樹脂組成物中に含有しないので、人体・環境に対する悪影響もなく、安全性が高いことが確認された。

【0064】

【表1】

組 成 (重量部)		実施例							比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
エポキシ樹脂	(イ)	52.83	55.33	47.83	52.83	35.88	57.94	40.48	57.83	52.83	-	57.83
	(ロ)	-	-	-	-	13.95	-	15.92	-	-	-	-
	(ハ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	59.42	-
フェノール樹脂	(ニ)	37.17	39.67	32.17	37.17	40.17	23.44	24.52	42.17	37.17	-	42.17
	(ホ)	-	-	-	-	-	8.62	9.02	-	-	30.48	-
難燃剤 (オルガノ シロキサン)	種 類	調整例 1品	調整例 1品	調整例 1品	調整例 2品	調整例 1品	調整例 1品	調整例 1品	-	調整例 3品	調整例 1品	-
	配合量	10	5	20	10	10	10	10	-	10	10	-
水酸化アルミニウム		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
無機充填剤		700	700	700	700	700	700	700	700	700	450	700
硬化促進剤		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
離型剤		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
カーボンブラック		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
シランカップ リング剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
スパイラルフロー (cm)		90	85	90	90	95	90	100	90	90	110	70
成形硬度		75	78	75	75	80	80	83	75	75	85	30
難燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	燃焼	V-0
耐湿性		0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	20/20

フロントページの続き

(72)発明者 浅野 英一  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 青木 貴之  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 塩原 利夫  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

